B-02

HFP가 첨가된 수소/공기 혼합기의 자연점화에서의 화학반응

Chemical Reaction of H_2/Air Mixture Inhibited by Heptafluoropropane(HFP) during Autoignition Process

이의주* · 오창보**
Lee, Eui Ju · Oh, Chang Bo

Abstract

Autoignition suppression of hydrogen/air premixed mixtures by CF_3CHFCF_3(HFP) was investigated computationally. Numerical simulation was performed in isobaric and homogeneous system to evaluate the induction times. The detailed chemistry of 93 species and 817 reaction mechanism was introduced for hydrogen/air/HFP mixtures. The results shows the similar concentrations for the major reactants such as hydrogen and oxygen during autoignition while water vapor produced at the ignition temperature was decomposed later, which leaded to the shoulder on the concentration of H, OH and O radical with time. The fluorine included from HFP was converted mainly to stable HF and the carbon was formed to various species, CF2, CF2O, CO etc. More details of chemical effects of HFP addition will be investigate with sensitivity analysis in the near future.

key words : Autoignition, ignition time, heptafluoropropane(HFP)

1. 서 론

최근 화석연료의 연소로부터 공해물질 유발이 큰 사회적 이슈가 되어왔고, 교토의정서에 의한 이산화탄소 배출제한 등이 현실로 다가옴에 따라 청정연료에 대한 관심이 증가하고 있다. 수소는 대표적인 청정에너지로서 연료전지 등에 이미 상용화되고 있으나 폭발의 위험성과 빠른 확산에 의한 누출의 문제와 같은 안전측면에서 취약한 것으로 알려져 있다. 수소/공기의 반응기구는 화학적으로 가장 간단할 뿐 아니라 모든 반응의 기초가 되므로 오래전부터 많은 연구가 수행되었고(C. K. Law,2006), 최근에는 자연점화 등의 현상에 관한 반응의 해석적 접근과 축소반응기구(reduced reaction mechanism) 등에 대해서 활발히 연구가 진행되고 있다(G. Del Alamo, et al.,2004, F. A. Williams, 2007). 인화성이 높은 수소의 화재 또는 폭발 방지를 위한 소화약제 중 할로겐 화합물은 물리·화학적으로 안정되어 있고 우수한 소화성능을 가지고 있지만 오존층 파괴물질이라는 것이 알려지면서 몬트리올 의정서에 의해 현재 생산이 중단되었다. 대체 청정 소화약제중에서 Heptafluoropropane (일반적으로 HFP 또는 HFC-227ea로 불리우고, 상품명으로는 FM-200으로 사용되며, 분자식은 CF3CHFCF3 임)는 이미 개발된 소화약제 중 소화효과나 인체에 대한 독성측면에서 우수하여 널리 사용되고 있는 소화약제이다. HFP의 자세한 반응기구는 NIST를 주축으로 연구되었고(D. R. Burgess, Jr. et al., 1996, R. G. Hynes, et al., 1998, B. A. Williams, et al., 2000), 그 자세한 반응기구는 실험결과와 비교하여 잘 일치함이 알려졌다(E. J. P. Zegers, et al., 2000).

본 연구에서는 수소/공기/HFP 혼합기의 자연점화(autoignition)에서 화학반응에 대해 고찰하였다.

* 정회원·부경대학교 안전공학부·조교수·E-mail: ejlee@pknu.ac.kr
** 정회원·부경대학교 안전공학부·교수

2. 연구방법

HFP를 첨가한 수소/공기 혼합기의 자연점화를 1기압상태의 정압조건에서 계산하였다. 지배방정식은 정압비열을 고려한 단열(adiabatic) 밀폐시스템의 에너지가 혼합기의 반응에 의한 엔탈피에 의해 시간에 따라 변하는 에너지 방정식을 식 (1)과 (2)와 같이 이용하였고, CHEMKIN 코드(R. J. Kee, et al., 1989)를 사용하였다.

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{\rho \overline{c_p}} \sum_{k=1}^{K} h_k \dot{\omega}_k W_k \qquad (1)$$

$$\frac{dY_k}{dt} = \frac{\dot{\omega}_k W_k}{\rho}, \; k = 1, \ldots, K \qquad (2)$$

여기서 T는 온도, Y_k는 K 화학종의 질량분율, t는 독립변구인 시간을 의미한다. 또한, ρ는 밀도, $\overline{c_p}$는 평균 정압비열, h_k는 화학종의 단위질량당 엔탈피(specific enthalpy), $\dot{\omega}_k$는 화학종의 몰생성율 (molar production rate) 그리고, W_k는 화학종의 분자량을 각각 의미한다. 이때 사용한 수소/공기/HFP를 포함한 자세한 화학반응기구에서는 93개의 화학종과 817개의 화학반응식을 고려하였다(B. A. Williams, et al., 2000).

3. 결과 및 고찰

계산결과를 해석하기위해 기존의 메탄/산소 화염에서의 HFP 반응경로(reaction pathway)를 그림 1에 도시하였고(B. A. Williams, et al., 2000), 본 연구결과의 해석과 비교하였다.

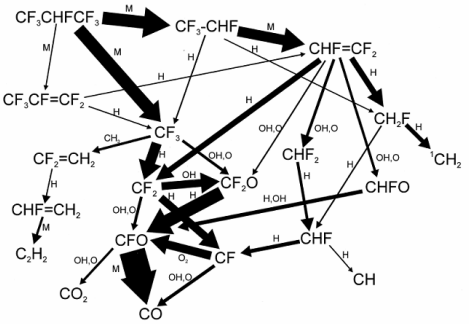

그림 1. CH4/O2/HFP 화염에서의 반응경로 (Williams, B.A. et al, 2000)

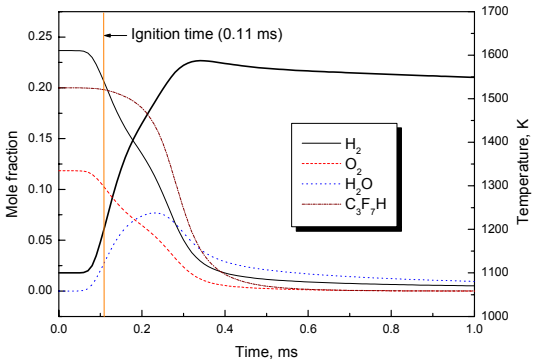

그림 2. 초기 혼합기의 점화과정 중 온도변화 및 농도변화: 1atm, T=1100K, XHFP=10%, ϕ=1

그림 2는 자연점화과정 중 온도변화 및 반응물의 농도변화를 나타낸다. 10%의 HFP를 첨가한 당량비 1인 수소/공기 혼합기를 1100K로 유지하였을 때 온도의 변곡점(inflection point)을 기준으로 점화시간(ignition delay)은 0.11 ms 이었고, 점화시간 이후에 수소, 산소, HFP 모두 급격히 감소함을 일 수 있다. 하지만 HFP의 소모시점은 다른 기체와 달리 지연됨을 볼 수있는데 이는 점화중의 온도가 그리 높지 않음을 생각하면 HFP의 열분해 보다는 충분한 수소 라디칼의 생성이 있은 후 반응에 의해 분해된다고 판단된다. 또한, 일반적인 수소연료의 연소생성물인 수증기는 약 0.25 ms에서 피크값을 가진 후 감소하는데 이는 수증기가 반응에 참여하여 분해됨을 알 수 있다. 이러한 현상은 그림 3의 산화반응에 관여하는 주요 반응기(radical)의 농도변화에서 보다 확실히 볼 수 있다. H, O, OH 반응기의 농도감소가 정체되는 현상을 볼 수 있는데 수증기의 농도가 최고점에서 감소하는 시간과 정확하게 일치함을 볼 수 있다. 또한 온도로부터 구한 점화시간과 그림 3의 활성화 반응기 농도를 비교하여보면 잘 일치됨을 알 수 있어, 일반적으로 HFP의 농도가 높지 않는 혼합기에서는 어떠한 점화시간 정의를 사용하더라도 일치되는 결과를 얻을 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

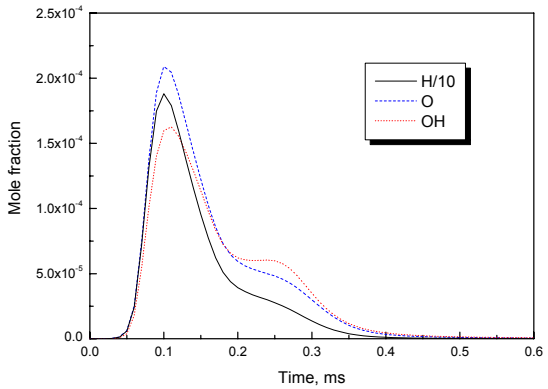

그림 3. 자연점화과정 중 수소/공기 산화반응 주요 반응기 농도변화: 1atm, T=1100K, XHFP=10%, ϕ=1

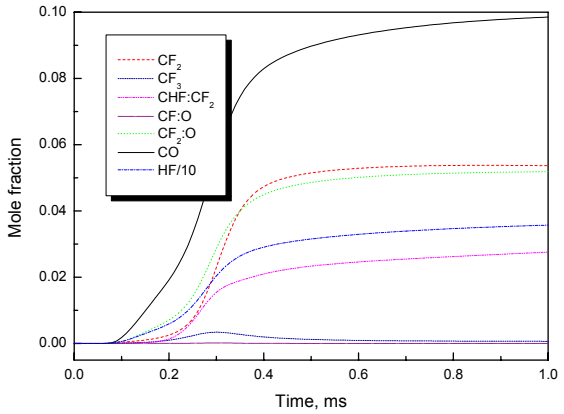

그림 4. 자연점화과정 중 HFP에서 생성된 주요 화학종 농도변화: 1atm, T=1100K, XHFP=10%, ϕ=1

그림 4에는 HFP가 자연점화를 통해 분해되는 물질의 농도를 나타내었다. 현재의 연료와 산화제에는 C와 F의 성분이 없으므로 그림 4의 화학종은 모두 HFP에서 반응에 의해서 생성된 물질이라고 할 수 있다. 점화 후에 F 원소는 상대적으로 가장 안정한 물질인 HF로 30%이상 존재하였고, 나머지는 C-F 화합물로 존재한다. HFP의 탄소인 경우에는

CO로 가장 많이 바뀌었는데, 그림 1에서 보듯이 CO가 약 10% 정도로 주요 탄소 생성물임을 알 수 있다. 그림에서는 표시되어있지 않지만 CO_2의 경우에는 0.1%이하의 몰분율을 보이고 있다. CF2와 상대적으로 안정한 물질인 CF2O의 몰농도가 크게 예측되었다.

이상의 해석은 오직 자연점화중 반응에 참여한 대표적인 화학종의 시간적 변화만을 가지고 한 해석이고, 보다 정확히는 각 반응에 대한 온도나 반응기에 대한 민감도분석(sensitive analysis) 또는 화학종 생성율(production rate) 등의 정보를 통해 고찰하여야 한다. 또한 당량비의 변화나 온도의 변화에 대한 HFP의 작용에 대해서도 향후 연구할 예정이다.

4. 결 론

수소/공기/HFP 혼합기의 자연점화(autoignition)에서 각 화학종의 농도변화를 가지고 화학반응에 대해 고찰하였다. 자연점화시간에서의 온도를 고려하였을 때 HFP의 분해는 열분해보다는 H 라디칼에 의한 반응에 의한 것이 보다 두드러진 것으로 판단된다. 또한 수소의 산화반응중 생성된 수증기는 점화시간이후에 다시 반응에 참여하여 산화반응을 위한 라디칼의 농도를 높이는데 기여한다. HFP의 점화 후 최종적으로 CO와 HF로 바뀌지만 중간생성물인 CF2, CF2O 등도 상대적으로 높은 농도를 보이고 있다. 이러한 결과의 보다 세밀한 분석을 위해 각 화학종의 생성율과 각 화학반응 기여도를 조사하고 있다.

참고문헌

1. C. K. Law, "Combustion Physics", Cambridge Univ. Press, New York (2006).
2. G. Del Alamo, F. A. Williams, A. L. Sanchez, "Hydrogen-oxygen induction times above crossover temperatures", Combustion Science and Technology, Vol. 176, pp.1599-1626 (2004).
3. F. A. Williams, "Detailed and reduced chemistry for hydrogen autoignition", J. Loss Prevention in the Process Industries, in press (2007).
4. D. R. Burgess, Jr., M. R. Zachariah, W. Tsang and P. R. Westmoreland, "Thermochemical and chemical kinetic data for fluorinated hydrocarbons", Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 21, pp.453-529 (1996).
5. R. G. Hynes, J. C. Mackie and A. R. Masri, "Inhibition of premixed hydrogen-air flames by 2-H heptafluoropropane", Combustion and Flame, Vol. 113, pp.554-565 (1998).
6. B. A. Williams, D. M. L'EspErance, and J. W. Fleming, "Intermediate species profiles in low-pressure methane/oxygen flames inhibited by 2-H heptafluoropropane: Comparison of experimental data with kinetic modeling," Combustion and Flame, Vol. 120, pp.160-172 (2000).
7. E. J. P. Zegers, B. A. Williams, E. M. Fisher, J. W. Fleming and R. S. Sheinson, "Suppression of nonpremixed flames by fluorinated ethanes and propanes," Combustion and Flame, Vol. 121, pp.471-487 (2000).
8. R. J. Kee, F. M. Rupley, and J. A. miller, "Chemkin II: A Fortran Chemical kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics", Sandia National Laboratories Report No. SAND89-8009 (1989).